Ag-Cu 系の高圧力下の状態図*

藤 永 保 夫** 佐 藤 多 作**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 3 (1991), pp. 267-271

Effect of High Pressure on the Equilibrium Phase Diagram of the Ag-Cu System*

Yasuo Fujinaga** and Tasaku Sato**

An isobaric temperature-composition (T-C) section of the three-dimensional phase diagram of the Ag-Cu system at 7 GPa is constructed on the basis of the results of X-ray diffraction examination, electrical resistance measurement and electron probe microanalyzer (EPMA) analysis.

The phase diagram shows the expansion of the phase fields of the Ag-rich (α) and Cu-rich (β) primary solid solutions with increasing eutectic temperature. The solubility limits of the α and β phases at 7 GPa and 1223 K are determined to be 21 at%Cu in the α and 10 at%Ag in the β phases, respectively.

A three-dimensional T-C-P phase diagram is also proposed on the basis of the T-C phase diagrams at ambient pressure and 7 GPa as well as melting curves of silver, copper and the eutectic alloy.

(Received September 10, 1990)

Keywords: high pressure, phase diagram, solid solution, eutectic reaction, solubility limit, copper-silver system

I. 緒 言

合金の1次固溶体の固溶限濃度の圧力効果が多くの合金系について研究されてきた⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾。多くの場合、加圧により1次固溶体の固溶限組成は広がる傾向にあるが、固溶濃度が減少する場合も報告されている⁽⁶⁾。

Ag-Cu系は典型的な共晶型合金であり、状態図のAg側、Cu側にいずれも1次固溶体領域が存在する。合金の固溶度が圧力の影響を受けている上記の結果から貴金属の組み合わせで同じfcc構造をもつAg-Cu系の1次固溶体が加圧によりどのような影響を受けるかが注目された。また、Ag, Cuは単体状態で加圧により融点上昇するので⁽¹⁰⁾、Ag-Cu系合金の共晶温度も加圧により変化することが予想された。本研究では、これらの問題を明らかにするために1次固溶体の固溶限組成と共晶温度の圧力効果を測定し、圧力がAg-Cu系の状態図に及ぼす影響を検討した。

II. 実験方法

試料は市販のAg-29 mass%Cu (Ag-40 at%Cu)合金を用いた。この組成は常圧における共晶組成であるが化学分析の結果はAg-39.5 at%Cuであり公称の組成とほぼ一致し

た。共晶組成の合金はAg側、Cu側の1次固溶体の圧力効果を同時に測定でき、かつ、共晶点組成の圧力依存性を得ることができるので好都合である。

加圧は、立方体ガasket内の試料を六方向から圧縮する多重アンビル加圧装置(TRY250)により行った。これによりガasket中央部にほぼ静水圧的な圧力を加えることができる。ガasketおよび、その内部の配置をFig. 1(a)に示してある。試料は加圧後、カーボンヒーターに通電することにより加熱を行い、所定の時間保持後、まず通電を停止して温度焼入れを行い、次いで圧力を常圧まで戻してからガasket内より取り出した。加圧時の温度はガasket内に組み込んだPt-PtRh熱電対により測定した。加圧処理後の合金の格子定数値は常圧下でCuK α 線を用い、粉末法によるX線回折写真から求めた。

電気抵抗変化は幅 $\sim$ 0.5 mm、厚さ0.05 mmの帯状の試料に50 $\sim$ 100 mAの範囲で定電流を流し、試料の端子間の電圧変化を記録することにより求めた。カーボンヒーターは1173 K以上で不安定になるので共晶温度の測定を行う電気抵抗実験の場合はカーボンの代わりにTaヒーターを用いた。Taヒーターを用いた部分の試料構成をFig. 1(b)に示してある。

電気抵抗測定に用いた試料はエメリー紙、アルミナ粉末によるバフ布研磨を行った後にEPMA(electron probe microanalyzer)により組織観察と組成分析を行った。

* 1990年9月日本金属学会秋期大会に発表

** 東北大学金属材料研究所(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Fig. 1 Sample assemblies for high pressure-high temperature experiment: (a) carbon disk heater type, (b) tantalum disk heater type.

III. 実 験 結 果

1. 粉末 X 線回折

Ag-39.5 at%Cu 合金は 673~1273 K の温度範囲で 7 GPa に保持後、常圧常温で X 線回折写真を撮得た。673 K に 8 h, 973 K に 8 h, 1173 K に 2 h 保持した場合の結果を加圧前の合金の回折写真と共に Fig. 2 に示してある。熱処理温度の上昇にともなう Ag 側固溶相 (α) の回折線は高角度側に変位し、Cu 側固溶相 (β) の回折線は低角度側に変位している。いずれの場合も α, β 相による回折線が認められ、合金は 2 相分離の共晶状態にあることを示している。回折写真から α, β 相の格子定数を求め、その温度依存性を Fig. 3 に●で示してある。1273 K における格子定数の測定値は 1173 K 以下で得られた値の外挿値から大きく外れているが、それは、この温度では合金の融解が生じたためであると考えられる。試料は高圧力下で 673~1173 K の温度範囲では 2~8 h 保持し、1273 K の場合は 20 min 保持した。これらの処理を行った結果が高圧力下で平衡状態にあることを確かめるために 773 K, 973 K の場合、予め 7 GPa, 1073 K で 4 h 熱処理をした試料をその後、前回と同じ条件で加圧、加熱処理を行い格子定数を測定する実験を合わせて行った。さらに、1073 K の場合は予め 7 GPa, 1273 K で 10 min 処理した試料につ

いて同様な処理と測定を行った。それらの結果を Fig. 3 に○で示してある。格子定数値は 773 K, 973 K の場合、両者の結果は必ずしもよい一致を示していない。これらの場合は熱処理の保持時間がまだ不十分のため平衡に達していない可能性がある。そこで、これらの高圧下の平衡相に対応する格子定数値は前処理を行った場合と行わなかった場合の平均値で与えることにした。1073 K で処理した試料は Cu, Ag 相互の拡散が十分進み平衡状態に達していると思なすことができる。

Ag-Cu 系の 1 次固溶体は常圧下で組成と格子定数の関係が与えられているので⁽¹¹⁾その関係、およびその外挿値を用い、測定された格子定数値から α 相、 β 相の固溶限の組成を求めた。高圧相の組成が焼入により常圧状態で保持されていると仮定して、7 GPa における温度と固溶限組成の関係を Fig. 4 にプロットしてある。図には常圧における固溶飽和線⁽¹²⁾を重ねて破線で示してある。この結果は α および β 相はいずれも加圧状態において温度に対する固溶限組成に大きな変化のないことを示している。ただし、常圧下の共晶温度を越えた温度領域では常圧における最大固溶濃度を越えた組成をもつ固溶相が存在している。常圧における最大固溶度は α 相の場合 14.1 at%Cu, β 相の場合は 4.9 at%Ag であるが⁽¹²⁾、高圧力下では 7 GPa, 1173 K において α 相中に 17 at%Cu, β 相中に 7 at%Ag と計算された。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the Ag-39.5 at% Cu alloy: (a) initial state, (b) at 7 GPa and 673 K, (c) at 7 GPa and 973 K, (d) at 7 GPa and 1173 K.

2. 電気抵抗

Ag-Cu 系の共晶温度の圧力依存性を知るために加圧状態にある合金の温度に対する電気抵抗変化を測定した。加熱速度は ~ 100 K/min で、この場合の温度に対する抵抗値の関係を 2, 4, 7 GPa の場合について Fig. 5(a) に示してある。図において抵抗曲線の屈折点の温度が共晶温度を示していると考えられる。温度を下げていった場合も抵抗変化の屈折点は観測されたが、昇温の場合との温度差は 30 K 以下であった。温度-抵抗曲線の屈折点から得た共晶温度と圧力の関係を Fig. 5(b) に示してある。図により 7 GPa における共晶温度は ~ 1223 K という値が得られた。Fig. 5(a) において温度-抵抗曲線の屈折点は共晶反応に対応する 1 ヶ所だけ認められ、液相線に対応する抵抗変化は認められなかった。これは、状態図の共晶線と液相線の

Fig. 3 The lattice constants of the Ag-rich (α) and Cu-rich (β) solid solution phases obtained after compression at 7 GPa and annealing.

Fig. 4 Maximum solid solubility values of Cu in α phase and Ag in β phase plotted against temperature. Solid lines : at 7 GPa, broken lines: at ambient pressure⁽¹²⁾.

温度が接近しているためであると考えられ、共晶点組成の加圧による変化は少なく、7 GPa においても 60 at% Ag 付近にあると推定される。

3. EPMA による組成分析

高圧力下の共晶点の組成を電気抵抗測定と別の観点から

Fig. 5 Pressure dependence of the eutectic temperature of the Ag-Cu system: (a) temperature variation of the electrical resistance, (b) eutectic temperature as a function of the pressure.

求めるために、電気抵抗の実験に用いた試料を取り出して EPMA によりその表面の組織観察と組成分析を行った。EPMA による合金表面の線分析の一例を Fig. 6 に示している。(a)は加圧前の試料によるもので共晶状態にある合金のプロファイルであり、(b)は 7 GPa で溶解した合金を 1223 K から焼入れた場合の合金のプロファイルである。(b)の場合、 α , β 相中への Cu, Ag の固溶度の増加にともない α 相と β 相の平均濃度は接近しているが、プロファイルの形は共晶状態にある (a) の場合と類似している。図の結果は 7 GPa で Ag-39.5 at%Cu 合金を溶解状態から凝固温度まで冷却しても α , または β による初晶の出現を示す状態は明瞭に観察されることはなく、共晶点組成の圧力

Fig. 6 Characteristic X-ray profiles obtained by using Ag $L\alpha_1$ and Cu $K\alpha_1$ radiations of EPMA from the surface of the Ag-39.5 at%Cu alloy: (a) the initial state of the alloy, (b) the quenched state after holding at 7 GPa and 1223 K.

依存性は小さいとする電気抵抗実験の結果を支持している。EPMA による結晶組織観察においても初晶の存在を示す組織を認めることはできなかった。

4. 高圧力下の状態図

以上の結果と Ag, Cu の 7 GPa における融点の値 1580 K⁽¹⁰⁾ から 7 GPa における平衡状態図として Fig. 7 を得た。高圧力下の状態図は固溶飽和線が常圧の共晶温度以下の領域でほとんど一致すること、共晶温度と融点が上昇することにより Ag 側, Cu 側の 1 次固溶体領域が広がっていることが特徴的である。与えられた状態図から Ag-

Fig. 7 Isobaric T-C section of the three-dimensional equilibrium phase diagram of the Ag-Cu system at 7 GPa.

Fig. 8 A proposed three-dimensional T-C-P phase diagram of the Ag-Cu system.

Cu 系の 7 GPa における最大固溶度は 1223 K 付近で α 相中へ Cu が 21 at%, β 相中へ Ag が 10 at% となった。共晶温度は常圧の場合に比べ ~ 170 K 上昇している。

常圧および、7 GPa の状態図と共晶温度の圧力依存性、単体 Ag, Cu の融点の圧力依存性のデータから 0 $\sim$ 7 GPa における 3 次元の T-C-P 状態図を推定することができた。その結果を Fig. 8 に示してある。

IV. 考 察

7 GPa における状態図の作成に際して固溶飽和線の決定は α 相中への Cu, β 相中への Ag の固溶度と格子定数の関係を与える既知のデータを用いた。それらは Ag 側に関して多くの研究者の結果は一致しているが、Cu 側は Ageev ら, Megaw らの結果と Owen らの結果には若干の違いがある⁽¹¹⁾。Fig. 7 の状態図の固溶飽和線は前者の結果を用いて作成したが、Owen らの結果を用いても状態図の全体的な形に大きな変化は生じなかった。Owen らの結果を用いた場合、Cu 側の Ag の最大固溶度は 7 GPa, 1173 K において 8 at% になり、約 1% Ag が多く固溶されるという結果になった。

Ag-Cu 系の最大固溶度は、加圧による共晶温度の上昇にともない増加することが認められたが、同一温度における固溶濃度は常圧における状態図と比べてほとんど変化がない。固溶度の圧力依存性に関する報告によると⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾ 1 次固溶体の固溶限濃度は加圧により増大する 경우가多いが、これらは結晶系の異なる元素の組み合わせが多く、しかも原子充填率の密な元素中へ粗な充填構造をもつ元素が固溶する例が多い。これらの合金系では、溶質原子を多く固溶することにより系全体の体積が減少する方向に進むことによる体積効果が寄与しているものと思われる。これに対して Ag-Cu 系は構成元素の結晶系が同じであり固溶度の増加による体積効果の寄与が小さく、これが加圧にともなって固溶度の増加が起こらない主な原因であると考えられる。

体積効果による固溶度の圧力依存性は、Kaufman による次のような関係式が与えられている⁽¹³⁾。

$$\frac{dx_B}{dP} = -(1-x_B) \left(\left. \frac{\partial V_B}{\partial x} \right|_{x_B} - \frac{V_B - V_A}{x_B - x_A} \right) / (RT) \quad (1)$$

$$x_B \approx 1$$

ここで x_A, x_B は A+B が相平衡にある時の境界組成であり、 V_A, V_B はそれぞれ A 相, B 相のモル体積である。式 (1) は $dV_B/dx > 0, V_B < V_A$ の時 $dx_B/dP < 0$ となり、加圧により B 相の固溶度が拡がる。逆の場合は $dx_B/dP > 0$ となって B 相の固溶度は減る。一方、 $dV_B/dx > 0, V_B > V_A$, あるいは $dV_B/dx < 0, V_B < V_A$ の時は式 (1) の第 1 項と第 2 項の効果が相殺されて固溶度の圧力効果が小さくなる。

Al-Si 系⁽⁴⁾, Al-Cu 系⁽⁴⁾, Al-Ag 系⁽⁶⁾ において 1 次固溶体の固溶度の圧力効果が式 (1) を適用することにより定性的に説明された。Ag-Cu 系の場合をこの式に適用すると α 相, β 相とも第 1 項と第 2 項の符号が同じになるため、加圧による固溶度の変化は小さいことになり実験結果と一致している。

Ag-Cu 合金は液体状態から急冷した場合、fcc 構造が準安定状態で全率固溶することが報告されている⁽¹⁴⁾。今回の Ag-Cu 系における実験では、加圧により fcc 構造の安定相も固溶領域に拡がりの生じることが示された。これらの事実は、加圧をさらに進めると fcc 安定相の全率固溶状態が出現することを予想させる。Ag-Cu 系の状態図の固溶飽和線は圧力に対する依存性が小さいので Fig. 7 の状態図の Ag 側, Cu 側それぞれの固溶飽和線の外挿線が交わる温度を求め、その温度に対応する圧力を Fig. 5(b) の外挿線から求めることにより系が全率固溶状態になる温度と圧力を推定した。それによると安定相として全率固溶状態が出現するのは、おおよそ 15 GPa, 1500 K という値が得られた。

文 献

- (1) V. F. Degtyareva, G. V. Chipenko, I. T. Belash, O. I. Barkalov and E. G. Ponyatovskii: Phys. Status Solidi, **A89**(1985), K127.
- (2) V. F. Degtyareva, G. V. Chipenko, E. G. Ponyatovskii and V. I. Rashchupkin: Sov. Phys. Solid State, **26**(1984), 733.
- (3) H. Mii, M. Senoo and I. Fujishiro: Jpn. J. Appl. Phys., **15**(1976), 777.
- (4) T. Yamane, Y. Minamino, T. Sato, E. Itaya, Y. Miyamoto and M. Koizumi: Defect and Diffusion Forum, **66-69**(1989), 1269.
- (5) Y. Minamino, T. Yamane, T. Miyake, M. Koizumi and Y. Miyamoto: Material Sci. Technology, **2**(1986), 777.
- (6) 南埜宜俊, 山根寿己, 上埜修司, 小泉光恵, 小川紀之, 島田昌彦: 日本金属学会誌, **48**(1984), 478.
- (7) 藤永保夫: 固体物理, **25**(1990), 365.
- (8) V. F. Degtyareva, E. G. Ponyatovskii and L. N. Rastorguev: Sov. Phys. Solid State, **17**(1975), 274.
- (9) V. F. Degtyareva, S. A. Ivakhnenko, E. G. Ponyatovskii and V. I. Rashchupkin: Sov. Phys. Solid State, **21**(1979), 440.
- (10) L. Liu and W. A. Bassett: *Elements, Oxides, Silicates, High-Pressure Phases with Implication for the Earth's Interior*, Oxford University Press, New York, Clarendon Press, Oxford, (1986), 55.
- (11) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford, London, (1958), 264, 602.
- (12) Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **1**(1980), 42.
- (13) L. Kaufman: *Solids under Pressure*, ed. W. Paul and D. M. Warschauer, McGraw-Hill, New York, (1963), 304.
- (14) P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement Jr.: J. Appl. Physics, **31**(1960), 1136.